

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-290619

(43) Date of publication of application : 17.10.2000

(51) Int.Cl. C09J121/00
C09J 7/00
C09J153/02
C09J201/00

(21) Application number : 11-102805 (71) Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 09.04.1999 (72) Inventor : MIURA MAKOTO
OZASA MITSURU

(54) CURABLE TYPE TACKY ADHESIVE COMPOSITION AND CURABLE TYPE TACKY ADHESIVE SHEET

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tacky adhesive composition having cutting workability capable of being worked into a fine shape and having a high adhesive strength with slight exudation and useful as a curable type tacky adhesive sheet, etc., by formulating a rubber-based polymer with a specific resin component and a photocationic polymerization initiator.

SOLUTION: This composition is obtained by formulating (A) 100 pts.wt. of a rubber-based polymer with (B) 10-200 pts.wt. of a resin component having cationic polymerizable groups except the polymer and (C) an effective amount of a photocationic polymerization initiator. Furthermore, a block polymer, especially the one having functional groups reactive with the cationic polymerizable functional groups in the molecule is preferably used as the component A and, e.g. an acrylonitrile-butadiene rubber is preferably used. An alicyclic epoxy resin, etc., are preferably used as the component B and an aromatic diazonium salt, etc., are preferably used as the component C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Before hardening, this invention relates to the hardening mold adhesive constituent and hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which harden by the cationic polymerization reaction by optical exposure, and demonstrate about the same adhesive strength as adhesives, while adhesiveness is shown.

[0002]

[Description of the Prior Art] The attempt which reconciles the advantage of the adhesive tape which can be easily pasted together in ordinary temperature, and the advantage of adhesives in which big bond strength is obtained is performed, and such an ingredient is called the adhesive. An adhesive may be fabricated in the shape of a sheet using a base material if needed, and may be used as a pressure sensitive adhesive sheet. In case an adhesive component and the bridge formation component which reacts by triggers, such as heat, humidity, and light, generally contain in an adhesive and junction of adherend is presented, while the former makes ordinary temperature pasting and positioning possible, the latter can give a trigger after pasting, bridge formation is started, and big bond strength is shown like adhesives. And when used as a pressure sensitive adhesive sheet, beforehand, it is common in a predetermined configuration that pasting is presented with that by which cutting processing was carried out, and the cutting workability which does not pollute a cutting cutting edge in case it is cutting, or does not produce the fusion or deformation by the cobwebbing is required.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, adhesion area has micrified in the field of an electron or a precision, and detailed-ization is increasingly demanded also of cutting processing of the pressure sensitive adhesive sheet used for these fields. For this reason, in addition to cutting workability being insufficient, in the conventional pressure sensitive adhesive sheet, the inclination which adhesive strength also runs short of is becoming remarkable. The object of this invention is to provide with the hardening mold adhesive constituent for it an offering-hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which has cutting workability [into which it oozes and ** can process few detailed configurations], and high adhesive strength list.

[0004]

[Means for Solving the Problem] To the rubber system polymer 100 weight section, this invention finds out that the above-mentioned technical problem is attained with the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which comes to fabricate this constituent in the shape of a sheet in the hardening mold adhesive constituent list which comes to blend the resinous principle 10 - the 200 weight sections which have a cationic polymerization nature functional group except this, and the optical cationic initiator of an effective dose, and is completed. This invention is explained in full detail below.

[0005] As a rubber system polymer of this invention, chloroprene rubber, acrylic rubber, Acrylonitrile-butadiene rubber, a random mold styrene butadiene rubber, Polyisoprene rubber, butadiene rubber, polyurethane rubber, ethylene-propylene rubber, Ethylene-propylene-diene rubber, styrene-isoprene-

styrene block rubber, Styrene-butadiene-styrene block rubber, styrene-ethylene butylene-styrene block rubber, Hydrogenation and the thing which carried out graft-ized denaturation processing can illustrate further synthetic rubber and natural rubber, such as styrene-butadiene block rubber, and these, and it is used as an independent or multiple combination. Since cohesive force is given to a constituent and it has the compatibility over adherend while a rubber system polymer functions as an adhesive component, in case it is used sheet-sizing, a moderate tuck and a tacking sex are obtained.

[0006] High adhesive strength is obtained by using styrene-isoprene-styrene block rubber, styrene-butadiene-styrene block rubber, styrene-ethylene butylene-styrene block rubber, styrene-butadiene block rubber, and these hydrogenation objects among rubber system polymers. The sea island structure stabilized after hardening because the resinous principle which has a cationic polymerization nature functional group dissolves with the specific block of block rubber although this reason is not clear is taken, and when exfoliation stress is added, it is presumed that it is for a discontinuous phase's deforming and absorbing exfoliation stress. In order to consider as such hardening structure, that what is necessary is just to determine combination in consideration of the compatibility, i.e., SP value, of the resinous principle and each block of block rubber which have a cationic polymerization nature functional group, it can bring close to one side of SP value of each block of SP value of a resinous principle, can dissolve in one block by keeping away from another side, and can consider as the structure which is hard to dissolve in another side.

[0007] Furthermore, since the matrix of a hardened material is eventually formed by making a bridge construct between the resinous principles which have a cationic polymerization nature functional group when a rubber system polymer has a cationic polymerization nature functional group and the functional group which reacts, adhesive strength can be raised much more in a heat-resistant list. An addition reaction, not only a condensation reaction, etc. but a polymerization reaction may be used for the crosslinking reaction in this case, and especially the cationic polymerization reaction by light is effective for it. As a functional group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, a hydroxyl group, an aziridinyl radical, an epoxy group, an isocyanate radical, the amino group, a phosphate group, other organic-acid radicals, etc. are mentioned. Oxidation treatments, such as approaches, such as copolymerization and coupling, and plasma discharge, corona discharge, can be used for introducing these functional groups into a rubber system polymer. When functional-group concentration is low, the effectiveness of improving thermal resistance and adhesive strength is small, and it is desirable to carry out to below 10000 (g rubber system polymer / mol) as the functional-group equivalent containing an one-mol functional group to expect sufficient effectiveness.

[0008] The resinous principle which has a cationic polymerization nature functional group in this invention shall point out the monomer which has an epoxy group, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, a vinyl ether radical, an episulphide radical, an ethyleneimine radical, etc., oligomer, and a polymer to intramolecular, and there is especially no limit in molecular weight. An epoxy group is rich in reactivity also among these functional groups, and since an epoxy resin can also obtain many classes cheaply, it is used suitably.

[0009] As an epoxy resin, an epoxy resin or cycloaliphatic epoxy resin, such as the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, a bisphenol smooth S form, a phenol novolak mold, a cresol novolak mold, a glycidyl ether mold, and a glycidyl-ized amine mold, can be illustrated, and bisphenol A mold epoxy oligomer can be illustrated as epoxy group content oligomer, for example. Furthermore, the addition polymer of an epoxy group content monomer or oligomer may be used, and a glycidyl-ized polyester, glycidyl-ized polyurethane, and glycidyl-ized acrylic can be mentioned as such a thing.

[0010] The resinous principle containing the above-mentioned cationic polymerization nature functional group may denaturalize by resin of a different kind if needed, for example, a reactant functional group like a radical polymerization nature unsaturated bond may be introduced. Since especially an epoxy resin is inferior to flexibility, modified epoxy resins, such as urethane denaturation, polysulfide denaturation, and rubber denaturation, can also be used suitably.

[0011] 10-200 weight section combination of the resinous principle containing a cationic polymerization nature functional group is carried out to the rubber system polymer 100 weight section. Under in 10

weight sections, a hardening consistency falls, cohesive force is also insufficient and thermal resistance falls. When the 200 weight sections are exceeded, it becomes impossible on the other hand, to satisfy adhesiveness. Moreover, since adhesive strength and thermal resistance will fall as a result of a cure rate's becoming slow or the cohesive force of a hardened material being insufficient if too large (i.e., if there are too few amounts of functional groups), as for the cationic polymerization nature functional-group equivalent in [all] a constituent, carrying out to below 5000 (g/mol) is desirable.

[0012] An optical cationic initiator is easily excited considering light as a trigger, and generates the polymerization initiation matter. There is an ionicity photo-oxide generating type or a nonionic photo-oxide generating type of these, and all are usable. As an ionicity photo-oxide generating type, organometallic complexes, such as onium salts, such as aromatic series diazonium salt, an aromatic series halo NIUMU salt, aromatic series sulfonium salt, and aromatic series phosphonium salt, and an iron-allene complex, a titanocene complex, an aryl silanol aluminum complex, etc. can be mentioned. more -- concrete -- for example, the trade name by the Asahi electrification company -- the thing of marketing, such as a trade name "CD-1012" by trade name by "OPUTOMA SP-150" "OPUTOMA SP-170" General electronics company "UVE-1014" Sartomer, can be used. On the other hand, as a nonionic photo-oxide generating type, nitrobenzyl ester, phosphoric ester, a sulfonic-acid derivative, phenolsulfonic acid ester, a diazo naphthoquinone, an N-hydroxy imide sulfonate, etc. can be illustrated.

[0013] These optical cationic initiators may be used independently and may be used together two or more sorts. Moreover, multistage story hardening may be carried out using two or more optical cationic initiators from which effective activity wavelength differs. Furthermore, the wavelength of the light which may use together other photopolymerization initiators, for example, optical radical polymerization initiator, or optical anionic initiators, and not necessarily activates an optical radical polymerization initiator and an optical anionic initiator in this case does not need to be equivalent to the wavelength which activates an optical cationic initiator.

[0014] It is good to make an optical cationic initiator into the 0.01-5-mol range of % more preferably to one mol of functional groups which specifically carry out a cationic polymerization reaction by light, although an effective dose for cationic polymerization to advance should just be blended 0.001-10-mol%. When [than ten mol%] more [fewer / than 0.001 mol% / and / optical cationic polymerization may not fully advance, or a cure rate may become slow, a non-hardened material may increase and thermal resistance and creep resistance may fall and], working hours until hardening by optical exposure progresses too much quickly and sticks on adherend may be restrained.

[0015] As a light which activates an optical cationic initiator, although infrared radiation, a visible ray, ultraviolet rays, an X-ray, alpha rays, beta rays, a gamma ray, an electron ray, etc. can be illustrated, the light of the wavelength beyond [the viewpoint of profitability and safety to] ultraviolet rays is desirable. Especially ultraviolet rays with a wavelength of 200-400nm are easy handling, and since the amount of energy is also high, they are adopted preferably. As the light source which generates ultraviolet rays, a mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, a chemical lamp, etc. can be illustrated.

[0016] A tackifier may be used in this invention. As a tackifier, aliphatic series petroleum system resin, aromatic series petroleum system resin, alicycle group petroleum system resin, rosin system resin, phenol system resin, xylene system resin, cumarone indene system resin, terpene system resin and these ester, a hydrogenation object, an acid denaturation object, etc. are mentioned. These tackifiers may be used independently and may be used as two or more sorts of mixture. Although a tackifier contributes to improvement in peel strength, since too much combination makes an adhesive make it hard, initial adhesiveness is reduced or flexibility is reduced, it is desirable to carry out to less than the 200 weight sections to the rubber system polymer 100 weight section.

[0017] In this invention, an inorganic system particle and an organic system particle may be blended further. As a result of an opening's generating a pressure sensitive adhesive sheet in the interface of a particle in case it exfoliates from adherend, and this opening's easing breaking stress, it is because adhesive strength may be able to be improved. As an inorganic system particle, a carbonate, a chloride, etc. of glass, a silica, a mica, an alumina, a magnesia, a zeolite, a montmorillonite, and a metal are

mentioned, and an acrylic, polystyrene, a polycarbonate, polyolefine, polyester, a polyamide, rubber, etc. are mentioned as an organic system particle. In addition, fixed forms, such as a globular shape and fibrous, are sufficient as the configuration of these particles, and it may be the thing of an infinite form. Moreover, you may be hollow and may be the thing of a solid. As for too much combination of a particle, it is desirable to carry out to below 50 volume % extent of the whole adhesive constituent in order to cause lowering adhesive the first stage and lowering of adhesive strength.

[0018] The hardening mold adhesive constituent of this invention can also be used as a pressure-sensitive adhesive sheet fabricated in the shape of a sheet, although melting kneading may be carried out, or what carried out dilution mixing may be directly applied to adherend and may be used as an adhesive with a proper solvent at an elevated temperature. In this case, although one gestalt of the one side pressure sensitive adhesive sheet which has an adhesive layer only on one side of a non-detachability base material, the double-sided pressure sensitive adhesive sheet which has an adhesive layer to both sides of a non-detachability base material, and the double-sided pressure sensitive adhesive sheet which does not have a non-detachability base material can be taken, in order to cover the exposed surface of an adhesive from dust or light, it is desirable [a storage top] to carry out the laminating of the protection sheet of detachability by non-translucency.

[0019] The optical cationic initiator under presentation is excited by optical exposure, and the hardening mold adhesive constituent of this invention and a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet generate the initiation matter, and a cationic polymerization nature functional group starts a cationic polymerization reaction, and they carry out bridge formation hardening. Since a dark reaction also advances gradually, this reaction is applicable also to junction of the adherends of light impermeability nature. That is, after applying to one adherend, an optical exposure can be performed, before carrying out the laminating of the adherend of another side using adhesiveness or applying to adherend, an optical exposure can be performed, the laminating of the adherends can be carried out using adhesiveness, polymerization hardening can be carried out after a laminating, and bond strength can be reinforced. Of course, when at least one side of adherend is light transmission nature, you can carry out an optical exposure and can make it harden from the adherend side of light transmission nature behind a laminating.

[0020] Moreover, although a cationic polymerization reaction can also be promoted with heating, since it fully goes on by un-heating, originally it can apply also to high-performance material and non-thermal-resistance plastic material which dislike heating at high temperature, such as an electron and precision components, effectively, and it becomes possible to carry out adhesion immobilization of these ease and firmly.

[0021] [Example] Next, although an example is given and explained, the limited interpretation of this invention is not carried out at the following examples.

[an example 1] -- acrylonitrile-butadiene rubber (JIEI S R company make --) the trade name "NBR-N250S" 100 weight section and cycloaliphatic epoxy resin (die cel chemistry company make --) the trade name "SAIKUROMA 2021P" 80 weight section and an optical cationic initiator (the Asahi electrification company make --) After preparing the ethyl-acetate solution of the trade name "OPUTOMA SP 170" 3 weight section, The pressure sensitive adhesive sheet with a base material which applies this on the corona-discharge-treatment polyethylene terephthalate (it only abbreviates to corona treatment PET hereafter) film of 38-micrometer thickness, dries, and has the adhesive layer of 50-micrometer thickness was obtained.

[0022] [Example 2] The pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1 except having considered as the presentation of the styrene-butadiene-styrene block rubber (Asahi Chemical Co., Ltd. make, trade name "tough PUREN A") 100 weight section, the epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, trade name "Epicote #828") 120 weight section, and the optical cationic initiator (Asahi electrification company make, trade name "OPUTOMA SP 150") 3 weight section.

[0023] [an example 3] -- carboxylation acrylonitrile-butadiene rubber (JIEI S R company make --) the trade name "DHS76" 100 weight section and an epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make --) the

trade name "Epicoat #828" 60 weight section and a petroleum resin system tackifier (the Nippon Zeon Co., Ltd. make --) The pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1 except having considered as the presentation of the trade name "Quinton 190P" 60 weight section and the optical cationic initiator (Asahi electrification company make, trade name "OPUTOMA SP 170") 3 weight section.

[0024] [an example 4] - epoxidation styrene-butadiene-styrene block rubber (die cel chemistry company make --) the trade name "EPO friend A1010" 100 weight section and an epoxy resin (the Asahi electrification company make --) the trade name "OPUTOMA KRM2110" 60 weight section and a rosin ester system tackifier (the Arakawa chemistry company make --) The pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1 except having considered as the presentation of the trade name "pineapple crystal KE100" 50 weight section and the optical cationic initiator (Asahi electrification company make, trade name "OPUTOMA SP 150") 3 weight section.

[0025] [Example 1 of a comparison] The comparison was presented with natural rubber system adhesive tape (the Sekisui Chemical Co., Ltd. make, trade name "the cage en tape 830").

[0026] [Example 2 of a comparison] Conversion silicone system moisture hardening mold 1 liquid adhesives (the Cemedine Co., Ltd. make and a trade name "super one X" were applied to the thickness of 50 micrometers on said same corona treatment PET film, and the adhesives sheet was obtained.)

[0027] [Example 3 of a comparison] The pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1 except having changed the acrylonitrile-butadiene rubber of an example 1 into the polyester system polymer (Toyobo Co., Ltd., trade name "Byron 300").

[0028] [Production of an adhesion test piece] After sticking the pressure sensitive adhesive sheet of examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison, adhesive tape, and an adhesives sheet (it only abbreviates to a pressure sensitive adhesive sheet etc. hereafter) on the aluminum plate of 100mmx50mmx2mm thickness with a laminator at a room temperature at a part for 1m/in pressure 3 kg/cm and rate, it was made to harden in 60-degree C oven for one day. In addition, about examples 1-4 and the example 3 of a comparison, they are ultraviolet rays with a main wavelength of 360nm by the high-pressure mercury-vapor lamp before a lamination 1 J/cm². It irradiated and laminated after [of an exposure] 10 seconds.

[0029] The following performance evaluation tests were performed about the above-mentioned adhesion test pieces obtained in the example and the example of a comparison, such as a pressure sensitive adhesive sheet.

[Evaluation criteria]

** About the adhesion test piece cut to 10mm width of face of adhesive strength, the PET film was torn off by part for 50mm/in exfoliation rate in the direction 180 degrees, and was torn off, and reinforcement was measured.

** About the adhesion test piece cut to the thermal-resistance width of face of 10mm, the PET film was torn off in the direction 180 degrees, where 100g constant stress is added downward [the / edge], it put on 110-degree-C ambient atmosphere gently, and the exfoliation die length of 30 minutes after was measured, and it considered as the heat-resistant index.

** It is 2kg/cm², after using as the test piece what laminated the releasing paper (kite chemistry company make, trade name "SL110C") in adhesive sides, such as cutting workability each pressure sensitive adhesive sheet, and was judged to 5mm width of face and sandwiching with a glass plate. It pressurized, the adhesive of the cutting plane of 2 hours after oozed out, and die length was observed with the microscope. The above assessment result is shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

	接着力 (N/cm)	耐熱性 (mm)	切断加工性 (mm)
実施例 1	5. 5	50	0
実施例 2	10. 0	30	0
実施例 3	12. 0	25	0
実施例 4	15. 5	0	0
比較例 1	2. 5	>100	0
比較例 2	6. 5	45	>1
比較例 3	1. 5	>100	0

[0031]

[Effect of the Invention] Since the resistance force to deformation pressures is large while demonstrating high adhesiveness and cohesive force, since it has a high elastic modulus and a low glass transition temperature, a rubber system polymer contributes to the outstanding cutting workability. If a block type rubber system polymer is used especially, a specific block will form a domain, cohesive force will improve further, and adhesive strength, thermal resistance, and cutting workability will improve substantially. Furthermore, when a rubber system polymer has a cationic polymerization nature functional group and the functional group which reacts, in order that the whole system may form bridge formation, cohesive force improves further, and the above-mentioned effectiveness is amplified much more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hardening mold adhesive constituent which comes to blend the resinous principle 10 - the 200 weight sections which have a cationic polymerization nature functional group except this, and the optical cationic initiator of an effective dose to the rubber system polymer 100 weight section.

[Claim 2] The hardening mold adhesive constituent according to claim 1 whose rubber system polymer is block polymer.

[Claim 3] The hardening mold adhesive constituent according to claim 1 or 2 whose rubber system polymer is what has a cationic polymerization nature functional group and the functional group which reacts in intramolecular.

[Claim 4] claims 1-3 -- the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which comes to fabricate a constituent given in either in the shape of a sheet.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290619

(P2000-290619A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 121/00
7/00
153/02
201/00

識別記号

F I
C 0 9 J 121/00
7/00
153/02
201/00

テーマコード(参考)
4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-102805

(22)出願日 平成11年4月9日(1999.4.9)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 三浦 誠

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

(72)発明者 小笠 満

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シート

(57)【要約】

【課題】 硬化前は粘着性を示し、光照射によるカチオン重合反応で硬化することで接着剤並みの接着力を發揮する硬化型粘接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム系ポリマー100重量部とカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10~200重量部とカチオン重合開始剤を配合して得られる組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム系ポリマー100重量部に対し、これを除くカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10～200重量部及び有効量の光カチオン重合開始剤を配合してなる硬化型粘接着剤組成物。

【請求項2】 ゴム系ポリマーがブロックポリマーである請求項1に記載の硬化型粘接着剤組成物。

【請求項3】 ゴム系ポリマーが分子内にカチオン重合性官能基と反応する官能基を有するものである請求項1又は2に記載の硬化型粘接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の組成物をシート状に成形してなる硬化型粘接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化前は粘着性を示しながら、光照射によるカチオン重合反応により硬化して接着剤並みの接着力を発揮する硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】常温で手軽に貼合できる粘着テープの利点と、大きな接着強度が得られる接着剤の長所とを両立させる試みが行われてきており、このような材料は粘接着剤と呼ばれている。粘接着剤は、必要に応じて支持体を用いてシート状に成形され、粘接着シートとして用いられることもある。一般に、粘接着剤中には粘着性成分と熱、湿度、光等のトリガーによって反応する架橋成分が含有され、被着体の接合に供される際に前者が常温貼合や位置調整を可能とする一方、貼合後に後者がトリガーを与えられて架橋を開始し、接着剤のように大きな接着強度を示すものとなる。そして、粘接着シートとして使用される場合は予め所定の形状に切断加工されたものが貼合に供されるのが一般的であり、切断の際に切断刃を汚染したり、糸引きによる合着や変形を生じたりすることのない切断加工性が要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、電子や精密の分野においては接着面積が微小化してきており、これらの分野に用いられる粘接着シートの切断加工もますます微細化を要求されている。このため、従来の粘接着シートでは切断加工性が不足しがちであることに加えて、接着力も不足する傾向が顕著になってきた。本発明の目的は、染み出しが少なく微細な形状に加工できる切断加工性と高い接着力を有する硬化型粘接着シートを提供すること並びにそのための硬化型粘接着剤組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ゴム系ポリマー100重量部に対し、これを除くカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10～200重量部及び有効量の光カチオン重合開始剤を配合してなる硬化型粘接着剤組成物並びにこの組成物をシート状に成形してなる硬化型粘接着シートにより上記課題が達成されることを見出し、完成されたものである。以下に本発明を詳述する。

【0005】本発明のゴム系ポリマーとしては、クロロブレンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ランダム型スチレンーブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、ウレタンゴム、エチレンーブロビレンゴム、エチレンーブロビレンージエンゴム、スチレンーイソブレンースチレンブロックゴム、スチレンーブタジエンースチレンブロックゴム、スチレンーエチレンブチレンースチレンブロックゴム、スチレンーブタジエンブロックゴム等の合成ゴムや天然ゴム及びこれらを更に水素添加、グラフト化変性処理したもののが例示でき、単独又は複数の組み合わせとして用いられる。ゴム系ポリマーは粘着性成分として機能するとともに、組成物に凝集力を付与し被着体に対する親和性を有するので、シート化して使用する際に適度のタックと仮止め性が得られる。

【0006】ゴム系ポリマーのうち、スチレンーイソブレンースチレンブロックゴム、スチレンーブタジエンースチレンブロックゴム、スチレンーエチレンブチレンースチレンブロックゴム、スチレンーブタジエンブロックゴム及びこれらの水素添加物を用いることで高い接着力が得られる。この理由は明確ではないが、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分がブロックゴムの特定のブロックと相溶することで硬化後に安定した海島構造となり、剥離応力が加わったときに島相が変形して剥離応力を吸収するためではないかと推定される。このような硬化構造とするには、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分とブロックゴムの各ブロックとの相溶性、即ち、SP値を考慮して組み合わせを決定すればよく、樹脂成分のSP値を各ブロックのSP値の一方に近づけ、他方から遠ざけることで、一方のブロックには相溶し他方には相溶しにくい構造とすることができる。

【0007】更に、ゴム系ポリマーがカチオン重合性官能基と反応する官能基を有する場合には、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分との間で架橋させることにより最終的に硬化物のマトリックスを形成するため、耐熱性並びに接着力を一段と向上させることができる。この際の架橋反応には付加反応、総合反応等ばかりでなく重合反応を利用してもよく、光によるカチオン重合反応は特に効果的である。官能基としてはカルボキシル基、メルカプト基、水酸基、アジリジニル基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、磷酸基、その他の有機酸基等が挙げられる。これらの官能基をゴム系ポリマーに導入するには共重合、カップリング等の方法やプラズマ放電、コロナ放電等の酸化処理を利用することができる。官能基濃度が低いと耐熱性や接着力を向上する効果が小さく、充分な効果を期待したい場合は1molの官能基を含有する官能基当量として10000(gゴム系ポリ

マー/mo1)以下とすることが望ましい。

【0008】本発明においてカチオン重合性官能基を有する樹脂成分とは、分子内にエポキシ基、水酸基、メルカプト基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基等を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを指すものとし、特に分子量に制限はない。これら官能基のうちでもエポキシ基は反応性に富み、エポキシ樹脂は種類も多く安価に入手できるので好適に用いられる。

【0009】エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジル化アミン型等のエポキシ樹脂或いは脂環式エポキシ樹脂を例示することができます。また、エポキシ基含有オリゴマーとしてビスフェノールA型エポキシオリゴマーを例示できる。更に、エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、このようなものとしてグリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化アクリルを挙げることができる。

【0010】上記カチオン重合性官能基を含有する樹脂成分は、必要に応じて異種の樹脂で変性されていてもよく、例えばラジカル重合性不飽和結合のような反応性官能基が導入されたものであってもよい。特に、エポキシ樹脂は可撓性に劣るため、ウレタン変性、ポリサルファイド変性、ゴム変性等の変性エポキシ樹脂も好適に用いることができる。

【0011】カチオン重合性官能基を含有する樹脂成分は、ゴム系ポリマー100重量部に対して10~200重量部配合される。10重量部未満では硬化密度が低下して凝集力も不足し、耐熱性が低下する。一方、200重量部を超過すると粘着性を満足できなくなる。また、全組成物中のカチオン重合性官能基当量は、大き過ぎると、即ち、官能基量が少な過ぎると硬化速度が遅くなったり、硬化物の凝集力が不足する結果、接着力や耐熱性が低下するので、5000(g/mo1)以下とすることが好ましい。

【0012】光カチオン重合開始剤は、光をトリガーとして容易に励起されて重合開始物質を発生するものである。これにはイオン性光酸発生タイプ又は非イオン性光酸発生タイプがあり、いずれも使用可能である。イオン性光酸発生タイプとしては、芳香族ジアソニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体などを挙げができる。より具体的には、例えば、旭電化社製商品名「オプトマーSP-150」、「オプトマーSP-170」、ゼネラルエレクトロニクス社製商品名「UVE-1014」、サートマー社製商品名「CD-1012」などの市販のものを用い

ことができる。一方、非イオン性光酸発生タイプとしては、ニトロベンジルエステル、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシミドスルホナート等を例示できる。

【0013】これらの光カチオン重合開始剤は単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。また、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用いて多段階硬化させてもよい。更に、他の光重合開始剤、10 例えは光ラジカル重合開始剤又は光アニオン重合開始剤を併用してもよく、この場合、必ずしも光ラジカル重合開始剤や光アニオン重合開始剤を活性化する光の波長は、光カチオン重合開始剤を活性化する波長と同等である必要はない。

【0014】光カチオン重合開始剤はカチオン重合が進行するための有効量が配合されればよいが、具体的には光によりカチオン重合反応する官能基1mo1に対し、0.001~10mo1%、より好ましくは0.01~5mo1%の範囲とされるのがよい。0.001mo1

20 %よりも少ない場合には、十分に光カチオン重合が進行しなかったり、硬化速度が遅くなって未硬化物が増加し、耐熱性や耐クリープ性が低下することがあり、10mo1%よりも多いと、光照射による硬化が速く進みすぎ、被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがある。

【0015】光カチオン重合開始剤を活性化する光としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等を例示できるが、経済性及び安全性の観点から紫外線以上の波長の光が好ましい。特に、波長200~400nmの紫外線は取り扱いが容易であり、エネルギー量も高いため好ましく採用される。紫外線を発生する光源としては水銀灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等が例示できる。

【0016】本発明においては、粘着付与剤を用いてもよい。粘着付与剤としては、脂肪族石油系樹脂、芳香族石油系樹脂、脂環族石油系樹脂、ロジン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、テルペン系樹脂、及びこれらのエステル、水素添加物、酸変性物等が挙げられる。これらの粘着付与剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。粘着付与剤は剥離強度の向上に寄与するものであるが、過度の配合は粘接着剤を硬質化させ、初期粘着性を低下せたり屈曲性を低下させたりするので、ゴム系ポリマー100重量部に対して200重量部以内とすることが望ましい。

【0017】本発明においては、更に、無機系微粒子や有機系微粒子を配合してもよい。粘接着シートを被着体から剥離する際に微粒子の界面に空隙が発生し、この空隙が破壊応力を緩和する結果、接着力を向上できる場合があるからである。無機系微粒子としては、ガラス、シ

リカ、マイカ、アルミナ、マグネシア、ゼオライト、モンモリロナイト、金属の炭酸塩や塩化物等が挙げられ、有機系微粒子としては、アクリル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ゴム等が挙げられる。なお、これらの微粒子の形状は球状、纖維状等の定形でもよく、不定形のものであってもよい。また、中空であってもよく、中実のものであってもよい。微粒子の過度の配合は初期粘着性の低下や接着力の低下を招くことになるため、粘接着剤組成物全体の50体積%程度以下とすることが望ましい。

【0018】本発明の硬化型粘接着剤組成物は、高温で溶融混練したり適宜の溶剤で希釈混合したものを、被着体に直接塗布して粘接着剤として使用してもよいが、シート状に成形した粘接着シートとして用いることもできる。この場合、非剥離性支持体の片面にのみ粘接着剤層を有する片面粘接着シート、非剥離性支持体の両面に粘接着剤層を有する両面粘接着シート、非剥離性支持体を有しない両面粘接着シートのいずれかの形態を探ることができるが、保管上は粘接着剤の露出面を塵埃や光から遮蔽するために不透光性で剥離性の保護シートを積層しておくことが望ましい。

【0019】本発明の硬化型粘接着剤組成物、硬化型粘接着シートは、光照射により組成中の光カチオン重合開始剤が励起されて開始物質を発生してカチオン重合性官能基がカチオン重合反応を開始し、架橋硬化する。この反応は暗反応でも徐々に進行するため、光不透過性の被着体同士の接合にも適用できる。即ち、一方の被着体に適用後に光照射を行い、粘着性を利用して他方の被着体を積層するか、或いは、被着体に適用する前に光照射を行い、粘着性を利用して被着体同士を積層し、積層後に重合硬化せしめて接着強度を増強することができる。勿論、被着体の少なくとも一方が光透過性である場合は、積層後に光透過性の被着体側から光照射して硬化せしめることができる。

【0020】また、カチオン重合反応は加熱によって促進することもできるが、非加熱で十分に進行するので、本来、高温加熱を嫌う電子、精密部品等の機能性材料や非耐熱性プラスチック材料にも効果的に適用でき、これらを容易、かつ、強固に接着固定することが可能となる。

【0021】

【実施例】次に実施例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例に限定解釈されるものではない。

【実施例1】アクリロニトリルーブタジエンゴム（ジェイエスアール社製、商品名「NBR-N250S」）100重量部と脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製、商品名「サイクロマー2021P」）80重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP170」）3重量部の酢酸エチル溶液を調製した後、これを38μm厚みのコロナ放電処理ポリエチレンテレ

フタレート（以下、単にコロナ処理PETと略す）フィルム上に塗布、乾燥して50μm厚さの粘接着剤層を有する支持体つき粘接着シートを得た。

【0022】【実施例2】ステレンーブタジエンースチレンブロックゴム（旭化成社製、商品名「タフプレンA」）100重量部とエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エビコート#828」）120重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP150」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0023】【実施例3】カルボキシル化アクリロニトリルーブタジエンゴム（ジェイエスアール社製、商品名「DHS76」）100重量部とエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エビコート#828」）60重量部と石油樹脂系粘着付与剤（日本ゼオン社製、商品名「クイントン190P」）60重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP170」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0024】【実施例4】エポキシ化ステレンーブタジエンースチレンブロックゴム（ダイセル化学社製、商品名「エボフレンドA1010」）100重量部とエポキシ樹脂（旭電化社製、商品名「オプトマーKRM2110」）60重量部とロジンエステル系粘着付与剤（荒川化学社製、商品名「パインクリスタルKE100」）50重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP150」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0025】【比較例1】天然ゴム系粘着テープ（積水化学社製、商品名「オリエンテープ830」）を比較用に供した。

【0026】【比較例2】变成シリコーン系湿気硬化型1液接着剤（セメダイン社製、商品名「スーパーX」）を前記同様のコロナ処理PETフィルム上に厚み50μmに塗布して接着剤シートを得た。

【0027】【比較例3】実施例1のアクリロニトリルーブタジエンゴムをポリエステル系ポリマー（東洋紡績社、商品名「バイロン300」）に変更した以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0028】【接着試験片の作製】実施例1～4及び比較例1～3の粘接着シート、粘着テープ、接着剤シート（以下、単に粘接着シート等と略す）を、100mm×50mm×2mm厚のアルミニウム板に室温でラミネーターにより圧力3kg/cm²、速度1m/分で貼りつけた後、60℃のオープンで1日硬化させた。なお、実施例1～4及び比較例3についてはラミネート前に、高圧水銀灯により中心波長360nmの紫外線を1J/cm²照射し、照射10秒後にラミネートを実施した。

【0029】実施例、比較例で得た粘接着シート等及び上記の接着試験片について、以下の性能評価試験を行つ

た。

〔評価項目〕

①接着力

10mm幅に切断した接着試験片について、PETフィルムを180度方向に剥離速度50mm/分で引き剥がし、引き剥がし強度を測定した。

②耐熱性

10mm幅に切断した接着試験片について、PETフィルムを180度方向に引き剥がし、その端部下向きに100gの定荷重を付加した状態で110℃雰囲気に静置し、30分後の剥離長さを測定し、耐熱性の指標とし*

*た。

③切断加工性

各粘接着シート等の粘接着剤面に剥離紙（カイト化学社製、商品名「SL110C」）をラミネートして5mm幅に裁断したものを試験片とし、ガラス板でサンドイッチした上で2kg/cm²で加圧し、2時間後の切断面の粘接着剤の染み出し長さをマイクロスコープにより観察した。以上の評価結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	接着力(N/cm)	耐熱性(mm)	切断加工性(mm)
実施例1	5.5	50	0
実施例2	10.0	30	0
実施例3	12.0	25	0
実施例4	15.5	0	0
比較例1	2.5	>100	0
比較例2	6.5	45	>1
比較例3	1.5	>100	0

【0031】

【発明の効果】ゴム系ポリマーは高い弾性率と低いガラス転移温度を有するため高い粘着性と凝集力を発揮するとともに、変形圧力に対する抵抗力が大きいので、優れた切断加工性に寄与する。特に、ブロックタイプのゴム系ポリマーを使用すると、特定のブロックがドメインを※

※形成して一層凝集力が向上し、接着力、耐熱性、切断加工性が大幅に向上する。更に、ゴム系ポリマーがカチオン重合性官能基と反応する官能基を有する場合、系全体が架橋を形成するために凝集力がより一層向上し、上記効果が一段と増幅される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA05 AA13 AB07 CB03
EA01 EA05
4J040 CA011 CA012 CA051 CA052
CA071 CA072 CA081 CA082
CA101 CA102 CA151 CA152
DA121 DA122 DB051 DB052
DF041 DF042 DF081 DF082
DL031 DL032 DL141 DL142
DL171 DL172 DM011 DM012
EC021 EC022 EC061 EC062
EC071 EC072 EC121 EC122
EC171 EC172 EC211 EC212
EC251 EC252 ED001 ED002
ED161 ED162 EF001 EF002
GA02 GA05 GA07 GA08 GA11
GA17 GA20 GA23 GA24 GA27
HB06 HC14 HC17 HD13 HD18
HD24 HD43 JA09 JB08 JB09
KA13 LA06 LA08 LA11 MA10
NA19 PA32